

526,895

Rec'd PCT/PTO 07 MAR 2005

(12) NACH DEM VERFAHREN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/027096 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C14C 9/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010113

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. September 2003 (11.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

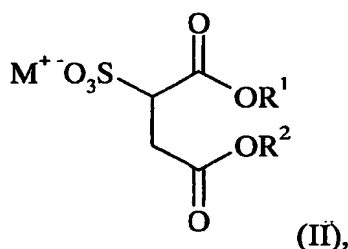
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 42 401.2 12. September 2002 (12.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
., 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUNKWITZ, Ralph
[DE/DE]; Bergsteinstr. 2, 67434 Neustadt (DE). SEITZ,Andreas [DE/DE]; Otto-Dill-Str. 1, 67134 Birkenheide
(DE).(74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram, J.; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: STUFFING AGENT FOR LEATHER BASED ON MIXTURES OF MODIFIED, NATIVE OILS WITH ALCOXY-
LATED ALKANOLS, USE THEREOF AND METHOD FOR TREATING LEATHER(54) Bezeichnung: FETTUNGSMITTEL FÜR LEDER AUF DER BASIS VON MISCHUNGEN MODIFIZIERTER, NATIVER
ÖLE MIT ALKOXYLIERTEN ALKANOLEN, IHRE VERWENDUNG UND VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON LEDER

aliphatic C₃- C₁₈ alkyl, wherein at least one of the two radicals R¹ and R² H, M with M = alkali metal, 0.5 alkaline earth metal, and M⁺ is selected from the group of H⁺, NH₄⁺, alkali metal⁺ and 0.5 alkaline earth metal⁺. The invention also relates to the use of the inventive stuffing agents in the production of leather and/or in the treatment of leather with aqueous dispersions of said stuffing agents.

(57) Abstract: The invention relates to a stuffing agent comprising A) a mixture of modified native oils containing a1) at least one oxidized sulphitized native oil and a2) at least one oxidized sulphatized native oil, B) an emulsifier mixture containing b1) at least one C₆- C₁₄-alkanol which is alkoxyated with 4 - 12 alkylene oxide units, b2) at least one C₁₂- C₂₄-alkanol which is alkoxyated with 15 - 40 alkylene oxide units and b3) at least one C₁₂- C₂₄-alkanol which is alkoxyated with 50 - 100 alkylene oxide units, in addition to C) optionally one linear, cyclic or branched polymer of dialkylsilandiol SiR₂(OH)₂, wherein R represents methyl, ethyl, n-propyl or phenyl, and/or D) optionally one compound of general formula (II), wherein R¹ and R² are identical or different and are selected independently from each other from the group consisting of H, M, saturated linear aliphatic C₁- C₁₈-alkyl and saturated branched

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Fettungsmittel umfassend A) eine Mischung modifizierter nativer Öle enthaltend a1) mindestens ein oxidiertes sulfitiertes natives Öl und a2) mindestens ein oxidiertes sulfatiertes natives Öl, B) ein Emulgatorgemisch enthaltend b1) mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₆- bis C₁₄-Alkanol, b2) mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₂- bis C₂₄-Alkanol und b3) mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₂- bis C₂₄-Alkanol, sowie C) gegebenenfalls ein lineares, cyclisches oder verzweigtes Polymer eines Dialkylsilandiols SiR₂(OH)₂, wobei R für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Phenyl steht, und/oder D) gegebenenfalls eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), wobei R¹ und R² gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander aus gewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, M, gesättigtem linearen aliphatischen C₁- bis C₁₈-Alkyl und gesättigtem verzweigten aliphatischen C₃- bis C₁₈ Alkyl, wobei mindestens einer der beiden Reste R¹ und R² ≠ H, M mit M = Alkalimetall, 0,5 Erdalkalimetall, und M⁺ ausgewählt ist aus der Gruppe H⁺, NH₄⁺, Alkalimetall⁺ und 0,5 Erdalkalimetall⁺. Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemässen Fettungsmittel in der Lederherstellung und/oder -behandlung und Verfahren zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder mit Wässrigen Dispersionen dieser Fettungsmittel.

WO 2004/027096 A1



DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

FETTUNGSMITTEL FÜR LEDER AUF DER BASIS VON MISCHUNGEN MODIFIZIERTER, NATIVER ÖLE MIT ALKOXYLIERTEN ALKANOLEN, IHRE VERWENDUNG UND VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON LEDER

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Fettungsmittel auf der Basis von Mischungen modifizierter, nativer Öle mit alkoxylierten Alkanolen, ihre Verwendung bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten, sowie Verfahren zur Herstellung und/oder
10 Behandlung von Leder und Häuten mit diesen Fettungsmitteln.

Fettungsmittel dienen bei der Lederherstellung zur Weichmachung des Leders, zur Steigerung seiner Fülle und Festigkeit und zur Schutzwirkung gegen Nässe, Schmutz, und chemische Einflüsse von außen (siehe H. Herfeld, "Bibliothek des Leders" 1985, Band 4, S. 13 ff.). Handelsübliche Fettungsmittel bestehen in der Regel aus fettenden Substanzen, wie
15 nativen Fetten, nativen Ölen, Wachsen, Harzen und deren Derivaten und/oder Erdölfraktionen und deren Folgeprodukten, und wachsartigen Produkten wie „Wollfett“, in roher, gereinigter und/oder zubereiteter (Lanolin) Form (siehe H. Herfeld, "Bibliothek des
20 Leders" 1985, Band 4, S. 59 ff.). Die fettenden Substanzen können – falls gewünscht – chemisch modifiziert sein, d.h. in einer abgewandelten chemischen Struktur vorliegen.

Die chemische Modifizierung der fettenden Substanzen besteht in der Regel darin, dass die in diesen Substanzen enthaltenen Doppelbindungen zumindest teilweise Additionsreaktionen oder Oxidationsreaktionen unterworfen werden. Häufig ausgeführte Modifizierungen bestehen beispielsweise in der Addition von Sulfiten, wodurch Sulfonsäuregruppen in die fettenden Substanzen eingeführt werden, oder in der Luftoxidation, wodurch Sauerstofffunktionen eingeführt werden und teilweise auch Oligomerisationen eintreten. Es sind aber auch (Teil)Hydrolyse der Fette, Umesterungen und dergleichen Modifizierungsreaktionen möglich.
30

Diese chemischen Modifizierungen ermöglichen es, die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften der fettenden Substanzen wie Hydrophilie, Hydrophobie, Löslichkeit, Dispergiervermögen, Penetrations- und Verankerungseigenschaften, speziellen Einsatzzwecken bzw. den Forderungen der Anwender optimal anzupassen. Insbesondere hoch-
35

wertige Autopolsterleder müssen bestimmte Kriterien erfüllen. Wesentlich ist einerseits die Weichheit des Leders, andererseits die Echtheit gegenüber Licht und Wärme und schließlich das sogenannte Fogging-Verhalten.

- 5 Die DIN 75201 definiert "Fogging" als Kondensation von verdampften Bestandteilen aus der Fahrzeuginnenausstattung wie den Autopolsterledern an den Glasscheiben, insbesondere an der Windschutzscheibe. Dies kann zu einer verschlechterten Sicht durch die Windschutzscheibe, insbesondere bei Nachtfahrten, und damit zu einem Sicherheitsrisiko führen. Gemäß der DIN 75201 wird das Fogging-Verhalten von Leder durch ein gravimetrisches und ein reflektometrisches Verfahren charakterisiert.
- 10

- Um unerwünschtes Fogging zu verhindern, ist es daher ein Ziel, den Anteil an organischen Verbindungen zu verringern, die nach der Bearbeitung aus dem behandelten Leder wieder austreten können ("volatile organic compounds"). Der Einsatz von organischen Verbindungen wie Lösungsmitteln lässt sich jedoch manchmal schwer vermeiden. Denn um eine gute Verteilung des Fettungsmittels auf dem Leder sicherzustellen, wird das Fettungsmittel zum Auftragen oft mit Lösungsmittel verdünnt. Aus dem Stand der Technik sind einige Möglichkeiten bekannt, um dieses Problem zu vermeiden.
- 15

- 20 So werden in der EP-A 0 498 634 spezielle Polymere für die Herstellung von Ledern mit sogenannten "low fogging"-Eigenschaften empfohlen. Hierbei sind die in der Lederbehandlung eingesetzten wässrigen Dispersionen im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und enthalten ein amphiphiles Copolymer. Dieses Copolymer besteht aus einem überwiegenden Anteil von mindestens einem hydrophoben Monomeren und einem geringen Anteil von mindestens einem hydrophilen Monomeren. Die Lederbehandlung mit diesen Dispersionen führt bei einem gravimetrischen Test nach DIN 75201 zu guten Resultaten. Reflektometrische Untersuchungen wurden nicht beschrieben.
- 25

- Die Herstellung dieser amphiphilen Copolymeren erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation in wässriger Lösung. Aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilie der einzusetzenden Monomeren ergeben sich jedoch naturgemäß Probleme beim Copolymerisationsverhalten. Im Extremfall kann dies dazu führen, dass die Monomere in unerwünschter Weise jeweils für sich Homopolymerisate bilden. Eine weitere Folge der an sich ungünstigen Lösungsverhältnisse ist eine aufwendige Aufarbeitung zur Zerstörung von nicht umgesetzten Monomeren. Zur Erzielung einer guten Emulsionsstabilität ist es außerdem erforderlich, eine ausreichende Menge eines Emulgators (in den angeführten Beispielen
- 30
- 35

wurde Laurylsulfat verwendet) hinzuzufügen, was bei der Lederbearbeitung zu Abwasserproblemen führen kann.

5 In der EP-B 0 466 392 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren beschrieben, die sowohl seitenständige hydrophobe Gruppen als auch seitenständige hydrophile alkoxylierte Gruppen enthalten. Solche Polymere werden erhalten, indem nach dem eigentlichen Polymerisationsprozess – dem Fachmann bekannte – Derivatisierungsreaktionen durchgeführt werden. So werden bevorzugt Polymere aus einfachen Monomeren wie Acrylamid und/oder Acrylsäure durch herkömmliche Polymerisation hergestellt und danach mit einer
10 Mischung aus primären bzw. hydrophoben Aminen bzw. primären oder sekundären alkoxylierten Aminen derivatisiert. Die beschriebenen Polymeren werden als Verdickungsmittel und Schmutzlösemittel eingesetzt. Ihr Einsatz in der Lederbehandlung wird nicht beschrieben.

15 In den Verfahren gemäß der WO 98/10103 werden polymere Fettungsmittel durch Polymerisation von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Säurechloriden und/oder deren Anhydriden mit weiteren copolymerisierbaren wasserlöslichen Monomeren und mit copolymerisierbaren wasserunlöslichen Monomeren und anschließender Umsetzung der so erhaltenen Polymere mit Aminen hergestellt. Nach DIN 75201 B (gravimetrischer Test) werden für Leder, die mit diesen polymeren Fettungsmitteln behandelt worden
20 sind, Fogging-Werte von 1,2 mg bzw. 1,5 mg gefunden. Die mit den Vergleichsprodukten Magnopal® SOF (foggingarmes Polymerfettungsmittel der Stockhausen GmbH & Co. KG) und Chromopol® LFC (foggingarmes Fettungsmittel auf Basis von Fischölen der Stockhausen GmbH & Co. KG) behandelten Leder erzielen Fogging-Werte von 3,9 mg bzw. 3,5
25 mg. Die reflektometrischen Werte nach DIN 75201 A der polymeren Fettungsmittel sind 51% bzw. 55%, die der Vergleichsprodukte 34% bzw. 40%.

Auch in der US 5,348,807 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ausgewählte amphiphile Copolymere, bestehend aus einem überwiegenden Anteil hydrophober und
30 einem geringeren Anteil hydrophiler Baugruppen, als lösungsmittelfreie fogging-arme Fettungsmittel verwendet werden. Zur Herstellung dieser Polymere werden als hydrophile Monomere sauer oder basisch substituierte Ester ungesättigter Carbonsäuren, wie z.B. Sulfatoethyl(meth)acrylat oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat eingesetzt. Als hydrophobe Monomere dienen beispielsweise längerkettige Alkene oder (Meth)Acrylsäureester von C₄-
35 bis C₁₂-Alkanolen oder Vinylester von C₄- bis C₁₂-Carbonsäuren. Die Substanzen geben gute Fogging-Werte; es fehlen jedoch Angaben über die Badauszehrung.

Auch bei diesem Verfahren erfolgt die Herstellung der amphiphilen Copolymeren vorzugsweise durch wässrige Emulsionspolymerisation. Dies führt jedoch aufgrund der unterschiedlichen Hydrophilie der einzusetzenden Monomeren wieder zu den bei der Diskussion der EP-A 0 498 634 bereits erwähnten Problemen.

5

In der EP-B 0 753 585 wird eine beschlagsarme Oberflächenbehandlung für Möbelleider beschrieben, bei der speziell behandelte native Öle, die weniger als 3% von Fettsäurekomponenten mit weniger als 16 C-Atomen aufweisen, als Basis für Fettungsmittel fungieren. Verwendete native Öle sind Sojabohnen-, Lard-, Saflor- und Sonnenblumenöl. Die besagten nativen Öle werden zunächst destilliert, um die unerwünschten niedermolekularen Bestandteile zu entfernen und anschließend mit Hydrogensulfit oder Hydrogensulfat umgesetzt, um die Emulgierbarkeit zu verbessern. Dann werden die (teil-)funktionalisierten Öle emulgiert und angewendet.

10

15

Um die Verwendung von organischen Lösungsmitteln zur Verteilung der Fettungsmittel zu vermeiden, wird nach der nicht-vorveröffentlichten DE-A 101 43 949.0 der Anmelderin eine spezielle Emulgatorzusammensetzung eingesetzt, welche drei Komponenten A, B und C umfaßt. Hierbei ist die Komponente A ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxylierter C₆ bis C₁₄ Alkanol, oder ein Gemisch mehrerer solcher Alkanole, die Komponente B ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₂-C₂₄ Fettalkoholgemisch und die Komponente C ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₂ bis C₂₄ Fettalkoholgemisch. Bei den Alkylenoxid-Einheiten handelt es sich zweckmäßigerweise um Alkylenoxidbausteine mit 2 bis 4, vorzugsweise mit 2 bis 3 C-Atomen. Die Bausteine der Polyetherketten können alle gleich oder verschieden sein und – sofern sie verschieden sind – können sie statistisch oder blockweise angeordnet sein. Die Gewichtsanteile der Komponenten in der Emulgatorzusammensetzung betragen für die Komponente A: 20 bis 60, vorzugsweise 25 bis 50, insbesondere 28 bis 40 Gew.-%, für die Komponente B 20 bis 70, vorzugsweise 25 bis 60, insbesondere 30 bis 45 Gew.-% und für die Komponente C 10 bis 50, vorzugsweise 15 bis 40, insbesondere 22 bis 32 Gew.-% vom Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

20

25

30

Insbesondere zur Fettung von Cr-frei gegerbten Ledern und Häuten werden nach der nicht-vorveröffentlichten DE 102 07 277.9 der Anmelderin Fettungsmittel eingesetzt, die mindestens ein modifiziertes natives Öl, sowie mindestens einen Stabilisator L_nR enthalten. Hierbei steht R für einen n-wertigen, gegebenenfalls mit Carbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbamoxy- und/oder Alkoxy-carbonyl-Gruppen substituierten und/oder O-, N(H)- und/oder S-Einheiten enthaltenden, gesättigten oder ungesättigten, linearen aliphatischen

35

C₃- bis C₃₀- oder verzweigten aliphatischen C₄- bis C₃₀- oder (hetero)cycloaliphatischen C₄- bis C₃₀- oder (hetero)aromatischen C₄- bis C₃₀-Kohlenwasserstoffrest, n für eine ganze Zahl von 1 bis 10, und L für einen Hydroxyphenyl-Rest, der mit R^a, R^b und R^c substituiert ist. R^a ist H oder Methyl, R^b ist Methyl, Ethyl oder *tert*-Butyl, R^c ist Methyl, *tert*-Butyl, Cyclohexyl oder Methylcyclohexyl. Darüber hinaus weist der Stabilisator L_nR insgesamt mindestens 20 C-Atome, insbesondere insgesamt mindestens 28 C-Atome, auf, und im Falle von n = 2 steht -R- auch für -S-, -O-, -N(H)-, -CH₂-, -(CH₂)₂-, -CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -CH(C₂H₅)- oder -C(CH₃)₂-.

Allen oben beschriebenen Verfahren nach dem Stand der Technik ist gemeinsam, dass bei ihnen entweder Polymere oder Fettungsmittel auf Basis chemisch modifizierter nativer Öle eingesetzt werden, und dass es sich bei diesen Produkten um spezielle, relativ eng begrenzte Stoffklassen handelt. Eine gute Flottenauszehung und demzufolge ein hochauszehrendes Fettungsmittel liegt dann vor, wenn das Fettungsmittel möglichst vollständig vom Kollagen der Leder und/oder Häute aufgenommen wird. Dies ist im Hinblick auf Gesichtspunkte des Umweltschutzes wegen des damit verbundenen geringer belasteten Abwassers und im Hinblick auf wirtschaftliche Aspekte wegen der dann weniger kostenintensiven Abwasserbehandlung wünschenswert.

Bei „wet blue“-Halbfabrikaten, d. h. Cr-gegerbten Halbfabrikaten, wird das zumeist anionische Fettungsmittel durch die Chrom-(III)-Kationen fixiert. „Wet white“-Halbfabrikate, d. h. Cr-frei gegerbte Halbfabrikate, werden ohne kationische Metallsalze hergestellt, weswegen diese Bindungsstellen fehlen. Bei Verwendung von handelsüblichen Fettungsmitteln, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden, ist die Badauszehung oft ungenügend, d.h. die Restflotte besitzt einen hohen CSB-Wert. Durch chemische Modifizierung des Fettungsmittels wird nach dem Stand der Technik die Badauszehung verbessert, was in der Regel durch ein Niederschlagen der Fettungskomponenten auf der Lederoberfläche geschieht. Dies hat zur Folge, dass die Verbindungen schlecht im Leder fixiert sind und somit Leder mit hohen Fogging-Werten nach DIN 75201 erhalten werden.

Aufgabe der vorliegende Erfindung ist es, ein Fettungsmittel bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik weitgehend vermeidet. Die mit diesen Fettungsmitteln behandelten Leder sollen ausreichend auszehend sein, und gegebenenfalls eine ausreichende Echtheit gegenüber Licht und Wärme aufweisen sowie VOC-arm sein. Die erfindungsgemäßen Fettungsmittel sollen zudem das Leder gut färben und prägen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Fettungsmittel umfassend

A) eine Mischung modifizierter nativer Öle enthaltend

a1) mindestens ein oxidiertes sulfitiertes natives Öl und

a2) mindestens ein oxidiertes sulfatiertes natives Öl,

B) ein Emulgatorgemisch enthaltend

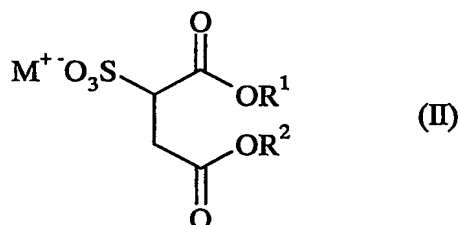
b1) mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₆- bis C₁₄-Alkanol,

b2) mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₂- bis C₂₄-Alkanol und

b3) mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₂- bis C₂₄-Alkanol, sowie

C) gegebenenfalls ein lineares, cyclisches oder verzweigtes Polymer eines Dialkylsilandiols SiR₂(OH)₂, wobei R für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Phenyl steht, und/oder

D) gegebenenfalls eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



wobei R¹ und R² gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, M, gesättigtem linearen aliphatischen C₁- bis C₁₈-Alkyl und gesättigtem verzweigtem aliphatischen C₃- bis C₁₈-Alkyl,

wobei mindestens einer der beiden Reste R¹ und R² ≠ H, M mit M = Alkalimetall, 0,5 Erdalkalimetall, und

M⁺ ausgewählt ist aus der Gruppe H⁺, NH₄⁺, Alkalimetall⁺ und 0,5 Erdalkalimetall⁺.

Die erfindungsgemäßen Fettungsmittel sind zur Fettung von Ledern und Häuten besonders geeignet, da die so behandelten Leder und Häute geringes Fogging und niedrige VOC-Werte zeigen. Insbesondere sind die so behandelten Leder und Häute gut färbbar und prä-
5 Fettungsmittel in den Lederbehandlungsflotten (unverdünnt oder in Form wässriger Dis-
persionen, siehe nachstehend) führt nämlich zu einer guten Badauszehrung und damit zu
niedrigen CSB-Werten bei gleichzeitig guter Verankerung der Fettungsmittel im Innern der
Leder.

10 Die Komponenten A bis D werden nun im folgenden näher erläutert.

Komponente A

Als native Öle dienen zweckmäßigerweise Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs,
insbesondere Glyceride natürlicher Fettsäuren, mit einem ausreichenden Anteil ungesättig-
15 ter Säuren. Gut geeignete native Öle sind solche mit einer Jodzahl von ca. 10 bis ca. 200.
Im unteren Abschnitt dieses Bereichs findet sich z.B. Stearin- und Tungöl, im oberen Ab-
schnitt insbesondere die Fischöle und das Chaulmoograöl. Bevorzugt sind native Öle mit
Jodzahlen von ca. 30 bis ca. 120, insbesondere von 40 bis 85.

20 Beispiele für besonders bevorzugte modifizierte native Öle sind modifiziertes Fischöl,
Klaunenöl, Lardöl, Sojaöl, Rapsöl, Nußöl, Olivenöl und Rizinusöl.

Besonders vorteilhaft sind modifizierte native Öle, die einen relativ hohen Oxidationsgrad
und einen relativ niedrigen Sulfitierungs- bzw. Sulfatierungsgrad aufweisen.

25 Die Oxidationsprodukte, Sulfitierungsprodukte bzw. Sulfatierungsprodukte der ein- oder
mehrfach ungesättigten Fette bilden sich durch die Reaktion der in den Fetten vorhandenen
olefinischen Doppelbindungen mit den Oxidations-, Sulfitierungs- bzw. Sulfatierungsrea-
genzien. Dabei können alle in den Fetten vorhandenen Doppelbindungen oder nur ein Teil
30 derselben in Reaktion treten.

Als Oxidationsreagenz wird beispielsweise Luft bei Temperaturen von 60 bis 80°C einge-
setzt. Die Oxidation kann jedoch auch nach anderen dem Fachmann bekannten Arten er-
folgen. Ein relativ hoher Oxidationsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt vor, wenn Δd , der
35 Unterschied der spezifischen Gewichte des Öls oder Fettes vor und nach der Oxidation, im
Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, vorzugsweise von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt.

Die Sulfitierung erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung in wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung. Sie kann jedoch auch nach anderen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen. Ein relativ niedriger Sulfitierungsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt dann vor, wenn das native Öl mit 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise mit 3 bis 5 Gew.-%, seines Gewichts mit einem Sulfit, gerechnet als Natriumbisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), umgesetzt worden ist.

Das oxidierte, sulfitierte native Öl wird dadurch erhalten, dass natives Öl so oxidiert wird, dass der Unterschied Δd der spezifischen Gewichte des unoxidierten und oxidierten nativen Öls im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt, und das so oxidierte native Öl anschließend mit 2 bis 8 Gew.-% seines Gewichtes, bevorzugt mit 3 bis 5 Gew.-% seines Gewichtes, mit einem Sulfit – berechnet als Natriumbisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) – umgesetzt wird.

Die Sulfatierung erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung in ≥ 60 Gew.-%-iger wässriger H_2SO_4 -Lösung, bevorzugt in ≥ 98 Gew.-%-iger wässriger H_2SO_4 -Lösung. An die Reinheit der Lösung werden keine besonderen Anforderungen gestellt, so dass auch technische H_2SO_4 -Lösung verwendet werden kann. Besonders bevorzugt erfolgt daher die Sulfatierung in konzentrierter technischer H_2SO_4 -Lösung. Der Einsatz von Oleum ist ebenfalls möglich. Die Umsetzung kann jedoch auch nach anderen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung mit SO_3 oder ClSO_3H . Ein relativ niedriger Sulfatierungsgrad im Sinne dieser Erfindung liegt dann vor, wenn das native Öl mit 3 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise mit 4 bis 8 Gew.-%, seines Gewichts mit H_2SO_4 – berechnet als 98 Gew.-%-ige wässrige H_2SO_4 -Lösung – umgesetzt worden ist.

Das oxidierte, sulfatierte native Öl wird dadurch erhalten, dass natives Öl so oxidiert wird, dass der Unterschied Δd der spezifischen Gewichte des unoxidierten und oxidierten nativen Öls im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt, und das so oxidierte native Öl anschließend mit 3 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise mit 4 bis 8 Gew.-%, seines Gewichts mit H_2SO_4 – berechnet als 98 Gew.-%-ige wässrige H_2SO_4 -Lösung – umgesetzt wird.

Komponente B

Bei der Komponente B handelt es sich um ein Emulgatorgemisch aus den Einzelkomponenten b1, b2 und b3. Bei den Alkylenoxid-Einheiten der damit alkoxylierten Alkanole handelt es sich zweckmäßigerweise um solche mit 2 bis 4, vorzugsweise mit 2 bis 3, C-Atomen. D. h. also, die alkoxylierten längerkettigen und langkettigen Alkanole, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, werden durch Umsetzung der entsprechenden Alka-

nole bzw. Alkanolgemische, wie sie in Fettalkoholen vorliegen, mit den gewünschten Molmengen der Alkylenoxide wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenoxid erhalten. Je nach dem, wie die Alkylenoxide den Ansätzen zugesetzt werden, können die Einheiten der daraus erhaltenen Polyetherketten alle gleich oder verschieden sein und – sofern sie verschieden sind – statistisch oder blockweise angeordnet sein. Die Umsetzung kann durch geringe Mengen Wasser und/oder Alkali katalysiert werden.

Das Emulgatorgemisch enthält insbesondere 20 bis 60, bevorzugt 25 bis 50, besonders bevorzugt 28 bis 40 Gew.-%, einer Komponente b1 oder einer Mischung der Komponenten b1, 20 bis 70, bevorzugt 25 bis 60, besonders bevorzugt 30 bis 45 Gew.-% einer Komponente b2 oder einer Mischung der Komponenten b2 und 10 bis 50, bevorzugt 15 bis 40, besonders bevorzugt 22 bis 32 Gew.-%, einer Komponente b3 oder einer Mischung der Komponenten b3, – jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Emulgatorgemischs.

Die Komponente b1 ist bevorzugt mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₈- bis C₁₂-Alkanol, besonders bevorzugt mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₀-Alkanol. Die Komponente b2 ist bevorzugt mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₄- bis C₂₀-Alkanol, besonders bevorzugt ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₆- bis C₁₈-Alkanol. Die Komponente b3 ist bevorzugt mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₄- bis C₂₀-Alkanol, besonders bevorzugt ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxylierter C₁₆- bis C₁₈-Alkanol.

Bevorzugt ist darüber hinaus die Komponente b1 mit 5 bis 10 Alkylenoxid-Einheiten und/oder die Komponente b2 mit 20 bis 30 Alkylenoxid-Einheiten und/oder die Komponente b3 mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliert. Besonders bevorzugt ist die Komponente b1 mit 5 bis 10 Alkylenoxid-Einheiten und die Komponente b2 mit 20 bis 30 Alkylenoxid-Einheiten und die Komponente b3 mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliert.

Komponente C

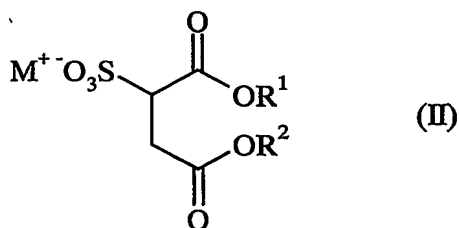
Bei der Komponente C handelt es sich um das Reaktionsprodukt, welches durch Polymerisation eines Dialkylsilandiols SiR₂(OH)₂ erhalten wird, wobei R für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Phenyl steht. Das so erhaltene Polymer kann linear, cyclisch oder verzweigt sein. Es weist bevorzugt eine Viskosität von 30 bis 1000 mPa·s, bevorzugt von 80 bis 500 mPa·s, auf – gemessen in Reinsubstanz bei 20°C. Bei der Komponente C kann es sich sowohl um ein Homo- als auch um ein Copolymer handeln. Das erfindungsgemäße Fet-

tungsmittel kann sowohl keine, als auch eine oder mehrere Komponenten C enthalten. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Fettungsmittel mindestens eine Komponente C.

Die Polymere der allgemeinen Formel (I) und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in EP-A 0 213 480, in Jürgen Falbe, Manfred Regitz, Römpp Chemie Lexikon 1992, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, Band 5, S. 4167 ff., insbesondere unter "Silicone" und "Siloxane", und in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie 1982, 4. Auflage, Verlag Chemie Weinheim, Band 21, S. 511 - 543, insbesondere unter "Silicon-Öle", beschrieben. Die in EP-A 0 213 480 beschriebenen Silikonöle werden durch Bezugnahme zum Bestandteil der vorliegenden technischen Lehre gemacht.

Komponente D

Bei der Verbindung der allgemeinen Formel (II)



bei der R^1 und R^2 gleich oder unterschiedlich und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, M, gesättigtem linearen aliphatischen C_1 - bis C_{18} -Alkyl und gesättigtem verzweigten aliphatischen C_3 - bis C_{18} -Alkyl, wobei mindestens einer der beiden Reste R^1 und $R^2 \neq H, M$ mit $M = \text{Alkalimetall, 0,5 Erdalkalimetall, und}$

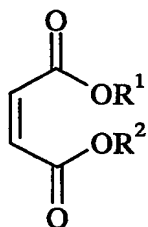
M^+ ausgewählt ist aus der Gruppe $H^+, NH_4^+, \text{Alkalimetall}^+ \text{ und } 0,5 \text{ Erdalkalimetall}^+$, handelt es sich um einen sulfitierten Bernsteinsäuremono- oder -diester. Bei den Diestern kann es sich sowohl um gemischte Ester als auch um Diester mit demselben Alkohol handeln. Bevorzugt handelt es sich um Diester mit demselben Alkohol.

Das erfindungsgemäße Fettungsmittel kann sowohl keine, als auch eine oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) enthalten. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Fettungsmittel mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II).

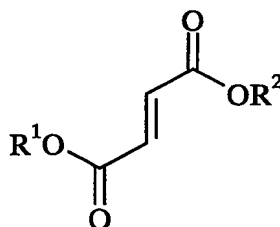
Bevorzugt sind R^1 und R^2 unabhängig voneinander aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl und n-Hexadecyl und/oder $M^+ = H^+$ oder Na^+ .

5 Die Verbindung der allgemeinen Formel (II) lässt sich durch ein Verfahren enthaltend folgende Schritte herstellen:

- i) Umsetzung mindestens einer Substanz ausgewählt aus der Gruppe Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure mit mindestens einem gesättigten aliphatischen C_1 - bis C_{18} -Alkanol im Molverhältnis (0,1 bis 1) zu (2 bis 5) zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (IIIa) oder (IIIb)



(IIIa)



(IIIb)

wobei R^1 und R^2 gleich oder unterschiedlich und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, gesättigtem linearen aliphatischen C_1 - bis C_{18} -Alkyl und gesättigtem verzweigten aliphatischen C_3 - bis C_{18} -Alkyl, wobei mindestens einer der beiden Reste R^1 und $R^2 \neq H$, und

- ii) Umsetzung der durch Schritt i) erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa) oder (IIIb) mit einem Derivat der schwefligen Säure, insbesondere mit $Na_2S_2O_5$, um eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit $M^+ = Na^+$ zu erhalten.

Bevorzugt wird in Schritt i) Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Bevorzugt eingesetzte Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, 1-Butanol, 2-Methylpropanol, tert-Butanol, 1-Pentanol, 3-Methylbutanol, 2,2-Dimethylpropanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol und 1-Hexadecanol.

Der Druck liegt während des Verfahrens insbesondere bei 1 bar (= Normaldruck) bis 5 bar.

Bevorzugt wird das Verfahren bei 80 bis 100°C durchgeführt, wobei die Obergrenze für die Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt des eingesetzten Alkohols vorgegeben

wird. Nähere Einzelheiten zur Verfahrensdurchführung und zur Herstellung der anderen Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind dem Fachmann bekannt.

- Das erfindungsgemäße Fettungsmittel kann bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten eingesetzt werden. Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der beschriebenen erfindungsgemäßen Fettungsmittel bei der Lederherstellung. Deren Verwendung dient zur Weichmachung des Leders, zur Steigerung seiner Fülle und Festigkeit und zur Schutzwirkung gegen Nässe, Schmutz, und chemische Einflüsse von außen.
- Das erfindungsgemäße Fettungsmittel kann unverdünnt oder je nach den Wünschen der Anwender in Form wässriger Dispersionen (wässriger Zubereitungen), zweckmäßigerweise mit Feststoffgehalten von 40 bis 80 Gew.-%, bevorzugt mit Feststoffgehalten von 50 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mit Feststoffgehalten von 60 bis 75 Gew.-% bereitgestellt werden. Die Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Fettung von Leder und Häuten durch Behandlung mit den vorstehend genannten wässrigen Zubereitungen.

Die bevorzugte, besonders bevorzugte und ganz besonders bevorzugte Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Fettungsmittels ist der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen. Die Gewichtsangaben beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht des Fettungsmittels. Es können auch weitere dem Fachmann bekannte, geeignete Zusätze enthalten sein.

Tabelle 1: Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Fettungsmittels

Eine oder mehrere der Komponenten	Bevorzugte Zusammensetzung	Besonders bevorzugte Zusammensetzung	Ganz besonders bevorzugte Zusammensetzung
A	45 bis 98 Gew.-%	70 bis 96 Gew.-%	78 bis 95 Gew.-%
B	2 bis 15 Gew.-%	3 bis 10 Gew.-%	3 bis 8 Gew.-%
C	0 bis 20 Gew.-%	0,5 bis 10 Gew.-%	1 bis 7 Gew.-%
D	0 bis 20 Gew.-%	0,5 bis 10 Gew.-%	1 bis 7 Gew.-%

- Die Komponenten der bevorzugten erfindungsgemäßen Fettungsmittel, nämlich die erfindungsgemäßen modifizierten nativen Öle (Komponente A) und das erfindungsgemäße Emulgatorgemisch (Komponente B), sowie gegebenenfalls das Polymer der allgemeinen Formel (I) (Komponente C) und die Verbindung der allgemeinen Formel (II) (Komponente D), können den Fettungsflotten zusammen, in Form einer Zubereitung, oder in beliebiger

Reihenfolge getrennt – unter Rühren und gegebenenfalls leichter Erwärmung – zugefügt werden.

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Erfindung.

5

Ausführungsbeispiele

Die Zusammensetzung der eingesetzten erfindungsgemäßen Fettungsmittel FM1 bis FM4 ist der Tabelle 2 zu entnehmen. Der Anteil der einzelnen Komponenten ist in Gew.-%, bezogen auf das gesamte Fettungsmittel, angegeben.

10

Bei der Komponente a1 handelt es sich um eine 93 Gew.-%ige wässrige Lösung von oxidiertem sulfitierten Rapsöl, wobei das Rapsöl bis $\Delta d = 0,01$ bis $0,1$ g/ml luftoxidiert und anschließend mit 4 Gew.-% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – bezogen auf das Gewicht des Rapsöls – umgesetzt wurde. Bei der Komponente a2 handelt es sich um eine 96 Gew.-%ige wässrige Lösung von oxidiertem sulfatierten Rapsöl, wobei das Rapsöl bis $\Delta d = 0,01$ bis $0,1$ g/ml luftoxidiert und anschließend mit 6 Gew.-% 98 Gew.-%iger wässriger H_2SO_4 – bezogen auf das Gewicht des Rapsöls – umgesetzt wurde.

15

20

Das nicht-ionische Tensid Lutensol® AT 25 der BASF AG in Ludwigshafen ist ein C_{16} - bis C_{18} -Fettalkoholgemisch, welches mit 25 mol Ethylenoxid ethoxyliert wurde. Das nicht-ionische Tensid Siligen® WL der BASF AG in Ludwigshafen ist ein Gemisch linearer C_{16} - bis C_{18} -Fettalkohole, welches mit 80 mol Ethylenoxid ethoxyliert wurde. Das nicht-ionische Tensid Lutensol® ON 70 der BASF AG in Ludwigshafen ist der lineare C_{10} -Fettalkohol, welcher mit 7 mol Ethylenoxid ethoxyliert wurde.

25

Das Dialkylsulfosuccinat Empimin® AMI der BASF AG in Ludwigshafen ist das Umsetzungsprodukt von Maleinsäureanhydrid mit 2-Ethylhexanol im Molverhältnis 1 zu 2 und anschließender Sulfit-Addition an die Doppelbindung des so erhaltenen Maleinsäure(di)esters. Das Silikonöl® AK 350 der Wacker Chemie in Burghausen ist ein Polydimethylsiloxan mit der Viskosität 350 mPa·s – gemessen bei 20°C . Densodrin® BA der BASF AG in Ludwigshafen ist eine 25 Gew.-%ige wässrige Lösung des Copolymers, welches durch Polymerisation eines Gemischs von α -Olefinen mit 20 bis 24 C-Atomen mit Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 zu 1 und anschließender Neutralisation mit wässriger NaOH-Lösung erhalten wird und eine zahlenmittlere Molmasse M_n von 10000 g/mol aufweist.

30

35

Tabelle 2: Zusammensetzung der Fettungsmittel FM1 bis FM4

Komponente	FM 1	FM 2	FM 3	FM 4
a1 [Gew.-%]	61,3	50,3	40,3	58,3
a2 [Gew.-%]	26,5	35,8	45,8	26,5
Lutensol® AT 25 [Gew.-%]	2,0	2,0	2,0	2,0
Siligen® WL [Gew.-%]	1,4	1,4	1,4	1,4
Lutensol® ON 70 [Gew.-%]	1,8	1,8	1,8	1,8
Silikonöl® AK 350 [Gew.-%]	2,0	—	—	5,0
Empimin® AMI [Gew.-%]	5,0	—	—	5,0
Densodrin® BA [Gew.-%]	—	8,7	8,7	—

Beispiel 1 Behandlung von Cr-gerbtem Leder mit erfindungsgemäßem Fettungsmitteln FM1 bis FM4

100 Gewichtsteile Chromrindleder der Falzstärke 1,0 mm werden in 200 Gewichtsteilen Wasser von 35°C für 10 Minuten in einem Fass bewegt. Anschließend wird die Flotte abgelassen, und das so gewaschene Chromrindleder in einer Lösung von 2,5 Gewichtsteilen Natriumformiat in 150 Gewichtsteilen Wasser bei 35°C für 30 Minuten bewegt. Danach werden 0,8 Gewichtsteile Natriumhydrogencarbonat, gelöst in 12 Gewichtsteilen Wasser, zugegeben, wodurch ein pH-Wert von 6,5 eingestellt wird. In dieser Flotte wird das Leder bei 30°C 60 Minuten lang weiter bewegt. Anschließend werden der Flotte 2 Gewichtsteile Fettungsmittel FM1 zugegeben, das mit Wasser im Verhältnis 1 zu 3 verdünnt wurde und die Bewegung des Leders bei 60°C 60 Minuten fortgesetzt. Dann wird die Flotte abgelassen.

Zur Nachgerbung wird das Leder in einer Mischung von 100 Gewichtsteilen Wasser von 35°C, 5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen vegetabilen Gerbstoffs (Tara) und 5 Gewichtsteilen eines handelsüblichen flüssigen Sulfongerbstoffs, der mit Wasser von 35°C im Verhältnis 1 zu 3 verdünnt wurde, bei 35°C 60 Minuten bewegt. Danach werden der
5 Flotte 2,5 Gewichtsteile eines handelsüblichen anionischen Lederfarbstoffs zugegeben und das Leder bei 35°C 60 Minuten gefärbt. Dann werden der Flotte 100 Gewichtsteile Wasser von 60°C und nach 5 Minuten 10 Gewichtsteile Fettungsmittel FM1 zugefügt, welches mit Wasser von 60°C im Verhältnis 1 zu 5 verdünnt wurde. Die Flotte hat dann einen pH-Wert von 6,9.

10 Ohne weitere Wärmezufuhr werden der Flotte im Verlauf von 30 Minuten 15 Gewichtsteile 8,5 Gew.-%ige Ameisensäure zugefügt, wobei der pH-Wert auf 3,6 sinkt. Das Leder wird noch weitere 30 Minuten in der Flotte bewegt, dann wird die Flotte abgelassen, und das Leder 10 Minuten mit 200 Gewichtsteilen Wasser von 35°C gespült und wie allgemein üblich weiter bearbeitet.

15 Das Beispiel wurde analog unter Einsatz der Fettungsmittel FM2 bis FM4 wiederholt.

Man erhält Leder mit guter Festnarbigkeit, bei gleichzeitig guter Fülle und mittlerer Weichheit. Die Lederoberfläche besitzt einen angenehmen Griff.

20 **Beispiel 2 Behandlung von Cr-frei gegerbtem Leder mit erfindungsgemäßem Fettungsmittel FM1 bis FM4**

100 Gewichtsteile „wet white“-Rindleder der Falzstärke 1,0 mm werden in 300 Gewichtsteilen Wasser von 35°C für 10 Minuten in einem Fass bewegt. Anschließend wird
25 die Flotte abgelassen, und das so gewaschene Rindleder in einer Lösung von 2,0 Gewichtsteilen Natriumformiat in 200 Gewichtsteilen Wasser bei 35°C für 20 Minuten bewegt. Danach werden 0,3 Gewichtsteile Natriumhydrogencarbonat, gelöst in 4,5 Gewichtsteilen Wasser, zugegeben, wodurch ein pH-Wert von 4,8 eingestellt wird. In dieser

Flotte wird das Leder bei 30°C 60 Minuten lang weiter bewegt. Anschließend werden der Flotte 2 Gewichtsteile Fettungsmittel FM1 zugegeben, das mit Wasser im Verhältnis 1 zu 3 verdünnt wurde und die Bewegung des Leders bei 60°C 60 Minuten fortgesetzt. Dann wird die Flotte abgelassen.

- Zur Nachgerbung wird das Leder in einer Mischung von 100 Gewichtsteilen Wasser von 35°C, 6 Gewichtsteilen eines handelsüblichen vegetabilen Gerbstoffs (Tara) und 20 Gewichtsteilen eines handelsüblichen flüssigen Sulfongerbstoffs, der mit Wasser von 35°C im Verhältnis 1 zu 3 verdünnt wurde, bei 35°C 120 Minuten bewegt. Danach werden der
- 5 Flotte 2,0 Gewichtsteile eines handelsüblichen anionischen Lederfarbstoffs zugegeben und das Leder bei 35°C 60 Minuten gefärbt. Dann werden der Flotte 100 Gewichtsteile Wasser von 60°C und nach 5 Minuten 10 Gewichtsteile Fettungsmittel FM1 zugefügt, welches mit Wasser von 60°C im Verhältnis 1 zu 5 verdünnt wurde. Die Flotte hat dann einen pH-Wert von 5,0.
- 10 Ohne weitere Wärmezufuhr werden der Flotte im Verlauf von 30 Minuten 15 Gewichtsteile 8,5 Gew.-%ige Ameisensäure zugefügt, wobei der pH-Wert auf 3,5 sinkt. Das Leder wird noch weitere 30 Minuten in der Flotte bewegt, dann wird die Flotte abgelassen, und das Leder 10 Minuten mit 200 Gewichtsteilen Wasser von 35°C gespült und wie allgemein üblich weiter bearbeitet.

15

Das Beispiel wurde analog unter Einsatz der Fettungsmittel FM2 bis FM4 wiederholt.

Man erhält Leder mit guter Festnarbigkeit, bei gleichzeitig guter Fülle und mittlerer Weichheit. Die Lederoberfläche besitzt einen angenehmen Griff.

Patentansprüche

1. Fettungsmittel zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten umfassend

A) eine Mischung modifizierter nativer Öle enthaltend

a1) mindestens ein oxidiertes sulfitiertes natives Öl und

a2) mindestens ein oxidiertes sulfatiertes natives Öl,

B) ein Emulgatorgemisch enthaltend

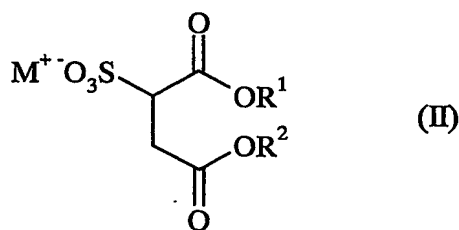
b1) mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylendioxid-Einheiten alkoxyliertes C₆- bis C₁₄-Alkanol,

b2) mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylendioxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₂- bis C₂₄-Alkanol und

b3) mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylendioxid-Einheiten alkoxyliertes C₁₂- bis C₂₄-Alkanol, sowie

C) gegebenenfalls ein lineares, cyclisches oder verzweigtes Polymer eines Di-alkylsilandiolis SiR₂(OH)₂, wobei R für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Phenyl steht, und/oder

D) gegebenenfalls eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



wobei R¹ und R² gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus H, M, gesättigtem linearen aliphatischen C₁- bis C₁₈-Alkyl und gesättigtem verzweigten aliphatischen C₃- bis C₁₈-Alkyl, wobei mindestens einer der beiden Reste R¹ und R² ≠ H, M mit M = Alkalimetall, 0,5 Erdalkalimetall, und

M^+ ausgewählt ist aus der Gruppe H^+ , NH_4^+ , Alkalimetall $^+$ und 0,5 Erdalkalimetall $^+$.

2. Fettungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das oxidierte, sulfatierte native Öl dadurch erhalten wird, dass natives Öl so oxidiert wird, dass der Unterschied Δd der spezifischen Gewichte des unoxidierten und oxidierten nativen Öls im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt, und das so oxidierte native Öl anschließend mit 2 bis 8 Gew.-% seines Gewichtes, bevorzugt mit 3 bis 5 Gew.-% seines Gewichtes, mit einem Sulfit – berechnet als Natriumbisulfit ($Na_2S_2O_5$) – umgesetzt wird, und

dass das oxidierte, sulfatierte native Öl dadurch erhalten wird, dass natives Öl so oxidiert wird, dass der Unterschied Δd der spezifischen Gewichte des unoxidierten und oxidierten nativen Öls im Bereich von 0,01 bis 0,1 g/ml, bevorzugt im Bereich von 0,03 bis 0,05 g/ml, liegt, und das so oxidierte native Öl anschließend mit 3 bis 9, vorzugsweise mit 4 bis 8, Gew.-% seines Gewichtes mit H_2SO_4 – berechnet als 98 Gew.-%-ige wässrige H_2SO_4 -Lösung – umgesetzt wird.

3. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulgatorgemisch B 20 bis 60, bevorzugt 25 bis 50, besonders bevorzugt 28 bis 40 Gew.-%, einer Komponente b1 oder einer Mischung der Komponenten b1, 20 bis 70, bevorzugt 25 bis 60, besonders bevorzugt 30 bis 45 Gew.-% einer Komponente b2 oder einer Mischung der Komponenten b2 und 10 bis 50, bevorzugt 15 bis 40, besonders bevorzugt 22 bis 32 Gew.-%, einer Komponente b3 oder einer Mischung der Komponenten b3 enthält, – jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Emulgatorgemischs.

4. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b1 mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C_8 - bis C_{12} - Alkanol, bevorzugt mindestens ein mit 4 bis 12 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C_{10} -Alkanol, ist und/oder dass die Komponente b2 mindestens ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C_{14} - bis C_{20} -Alkanol, bevorzugt ein mit 15 bis 40 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C_{16} - bis C_{18} -Alkanol, ist und/oder die Komponente b3 mindestens ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C_{14} - bis C_{20} -Alkanol, bevorzugt ein mit 50 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten alkoxyliertes C_{16} - bis C_{18} -Alkanol, ist.

5. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer der allgemeinen Formel (I) eine Viskosität von 30 bis 1000 mPa·s, bevorzugt von 80 bis 500 mPa·s, – gemessen in Reinsubstanz bei 20°C, hat.
- 5 6. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Verbindung der allgemeinen Formel (II) R^1 und R^2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl und n-Hexadecyl und/oder $M^+ = H^+$ oder Na^+ .
- 10 7. Fettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Fettungsmittel 45 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 96 Gew.-%, besonders bevorzugt 78 bis 95 Gew.-%, einer Komponente A oder einer Mischung der Komponenten A, 2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, einer Komponente B oder einer Mischung der Komponenten B, sowie 0 bis 15 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, einer Komponente C oder einer Mischung der Komponenten C, und 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, einer Komponente D oder einer Mischung der Komponenten D enthält, – jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Fettungsmittels.
- 20 8. Wässrige Zubereitung zur Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 80 Gew.% eines Fettungsmittels nach den Ansprüchen 1 bis 7 enthält.
- 25 9. Verwendung eines Fettungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Zubereitung nach Anspruch 8 bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten.
- 30 10. Verfahren zur Fettung bei der Herstellung und/oder Behandlung von Leder und Häuten dadurch gekennzeichnet, dass die Leder oder Häute mit wässrigen Flotten behandelt werden, die Fettungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 7 enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/10113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C14C9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 753 585 A (BOEHME FILATEX INC) 15 January 1997 (1997-01-15) cited in the application page 2, column 2, line 28 - line 56 page 3, column 1, line 28 - page 4, column 2, line 55	1-10
P, A	DE 101 43 949 A (BASF AG) 27 March 2003 (2003-03-27) cited in the application page 3, line 25 - page 4, line 57 examples 1,4; table 2	1-10
A	DE 197 09 180 A (HENKEL KGAA) 10 September 1998 (1998-09-10) page 3, line 25 - page 4, line 56 example 2; table 2	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2003

Date of mailing of the international search report

03/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10113

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0753585	A	15-01-1997	US 5634948 A	03-06-1997
			AT 191013 T	15-04-2000
			DE 69607249 D1	27-04-2000
			DE 69607249 T2	26-10-2000
			EP 0753585 A2	15-01-1997
			ES 2146836 T3	16-08-2000
			ZA 9605861 A	10-02-1997
DE 10143949	A	27-03-2003	DE 10143949 A1	27-03-2003
			WO 03023069 A1	20-03-2003
DE 19709180	A	10-09-1998	DE 19709180 A1	10-09-1998
			WO 9839489 A1	11-09-1998
			EP 0964935 A1	22-12-1999
			ES 2170488 T3	01-08-2002
			PT 964935 T	28-06-2002

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationale Anzeichen

PCT/EP 03/10113

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C14C9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 753 585 A (BOEHME FILATEX INC) 15. Januar 1997 (1997-01-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Spalte 2, Zeile 28 - Zeile 56 Seite 3, Spalte 1, Zeile 28 -Seite 4, Spalte 2, Zeile 55	1-10
P,A	DE 101 43 949 A (BASF AG) 27. März 2003 (2003-03-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 25 -Seite 4, Zeile 57 Beispiele 1,4; Tabelle 2	1-10
A	DE 197 09 180 A (HENKEL KGAA) 10. September 1998 (1998-09-10) Seite 3, Zeile 25 -Seite 4, Zeile 56 Beispiel 2; Tabelle 2	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

28. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationale Zeichen

PCT/EP 03/10113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0753585 A	15-01-1997	US 5634948 A	03-06-1997
		AT 191013 T	15-04-2000
		DE 69607249 D1	27-04-2000
		DE 69607249 T2	26-10-2000
		EP 0753585 A2	15-01-1997
		ES 2146836 T3	16-08-2000
		ZA 9605861 A	10-02-1997
DE 10143949 A	27-03-2003	DE 10143949 A1	27-03-2003
		WO 03023069 A1	20-03-2003
DE 19709180 A	10-09-1998	DE 19709180 A1	10-09-1998
		WO 9839489 A1	11-09-1998
		EP 0964935 A1	22-12-1999
		ES 2170488 T3	01-08-2002
		PT 964935 T	28-06-2002